



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2003-0022273  
Application Number

출원년월일 : 2003년 04월 09일  
Date of Application APR 09, 2003

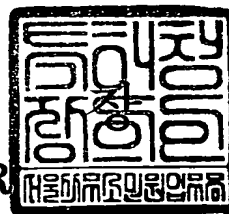
출원인 : 주식회사 하이닉스반도체  
Applicant(s) Hynix Semiconductor Inc.



2003 년 10 월 06 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.04.09
【국제특허분류】	H01L
【발명의 명칭】	포토레지스트 세정액 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성방법
【발명의 영문명칭】	Cleaning Solution for Photoresist and Method for Forming Pattern Using the same
【출원인】	
【명칭】	주식회사 하이닉스반도체
【출원인코드】	1-1998-004569-8
【대리인】	
【성명】	황의인
【대리인코드】	9-1998-000660-7
【포괄위임등록번호】	2003-017010-4
【대리인】	
【성명】	이정훈
【대리인코드】	9-1998-000350-5
【포괄위임등록번호】	2003-017011-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	황영선
【성명의 영문표기】	HWANG, Young Sun
【주민등록번호】	721003-1779013
【우편번호】	467-140
【주소】	경기도 이천시 고당동 고당기숙사 101-311
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이성구
【성명의 영문표기】	LEE, Sung Koo
【주민등록번호】	680825-1249121
【우편번호】	133-094
【주소】	서울특별시 성동구 금호동4가 롯데아파트 102-702
【국적】	KR

**【발명자】****【성명의 국문표기】**

이근수

**【성명의 영문표기】**

LEE, Geun Su

**【주민등록번호】**

620124-1094217

**【우편번호】**

449-905

**【주소】**

경기도 용인시 기흥읍 상갈리 454 주공그린빌 502동 1302호

**【국적】**

KR

**【취지】**

특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인  
황의인 (인) 대리인  
이정훈 (인)

**【수수료】****【기본출원료】**

17 면 29,000 원

**【가산출원료】**

0 면 0 원

**【우선권주장료】**

0 건 0 원

**【심사청구료】**

0 항 0 원

**【합계】**

29,000 원

**【첨부서류】**

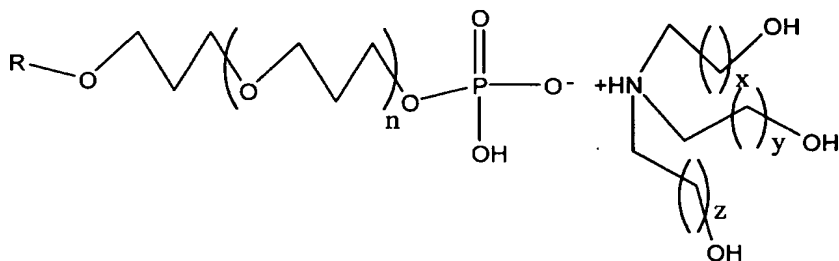
1. 요약서·명세서(도면)\_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 포토레지스트 패턴 형성시, 현상의 마지막 단계에서 반도체기판을 세정하는데 사용하는 포토레지스트 세정액 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성방법에 관한 것으로, 본 발명의 세정액 조성물은 물을 주성분으로 하고, 첨가제로서 하기 화학식 1로 표시되는 인산에스테르-알코올아민 염인 계면활성제 및 알코올 화합물을 포함하는 것으로 종래에 세정액으로 사용 하던 증류수보다 표면장력이 낮기 때문에 패턴 붕괴 현상을 개선시키고, 패턴 형성 공정의 안정화를 가져올 수 있다.

[화학식 1]



상기 식에서,

R, x, y, z 및 n은 명세서 내에 기재된 바와 같다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

포토레지스트 세정액 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성방법{Cleaning Solution for Photoresist and Method for Forming Pattern Using the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 실시예 5에 의해 형성된 포토레지스트 패턴 사진.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 6에 의해 형성된 포토레지스트 패턴 사진.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 7에 의해 형성된 포토레지스트 패턴 사진.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 8에 의해 형성된 포토레지스트 패턴 사진.

도 5는 비교예 2에 의해 형성된 포토레지스트 패턴 사진.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <6> 본 발명은 포토레지스트 패턴 형성시, 현상의 마지막 단계에서 반도체기판을 세정하는데 사용하는 포토레지스트 세정액 조성물에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 물을 주성분으로 하고, 첨가제로서 인산에스테르-알코올아민 염의 계면활성제 및 알코올 화합물을 포함하는 포토레지스트 세정액 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성방법에 관한 것이다.
- <7> 근래에 디바이스가 점점 미세화 되어감에 따라 포토레지스트 패턴의 아스펙트비(aspect ratio; 포토레지스트 두께, 즉 형성된 패턴의 높이/선폭)가 높아지게 되는데, 그 결과 세정 공정시에 패턴이 붕괴하는 문제가 발생한다.

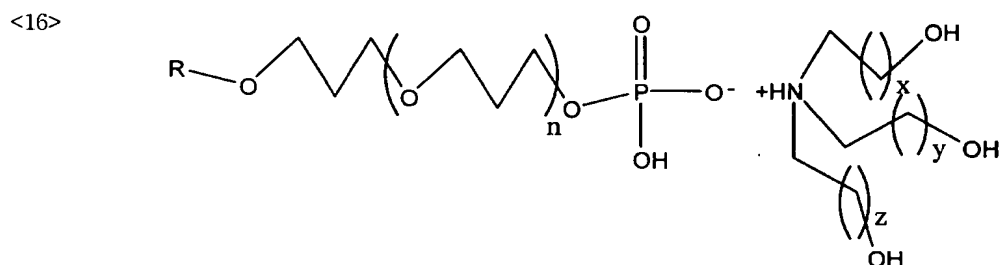
- <8> 포토레지스트 패턴의 붕괴는 형성된 패턴의 높이가 임계 높이를 넘는 경우, 모세관력 (capillary force)이 포토레지스트 자체의 탄성력을 능가하게 되어 나타난다. 이를 해결하기 위하여 포토레지스트 내부의 탄성을 증가시키거나 포토레지스트 자체의 표면장력을 낮춰 피식 각층과 포토레지스트 사이의 부착력을 높이는 방법 등을 시도할 수 있다.
- <9> 일반적으로, 반도체기판 상에 포토레지스트 패턴을 형성하는 방법은 먼저 반도체기판 상에 피식각층을 형성한 다음, 피식각층 위에 포토레지스트막을 형성하고, 노광 및 현상 공정으로 상기 피식각층의 일부를 노출시켜 포토레지스트 패턴을 형성한다. 이때 포지티브형 포토레지스트막을 사용한 경우에는 노광 영역의 포토레지스트막이 현상액에 의해 제거되어 포토레지스트 패턴이 형성된다.
- <10> 그리고, 마지막 공정으로 반도체기판을 스핀시키면서 스핀 장치의 상부로부터 증류수를 분사시켜서, 잔류하는 포토레지스트막을 제거하는 세정공정을 거치는데, 이 과정에서 증류수의 표면장력이 높아 패턴이 붕괴하는 문제점이 발생한다.
- <11> 종래의 경우, 미합중국 특허 제5,374,502호에서는 tert-아밀 알코올, 2-메틸-1-부탄올, 1-부탄올, tert-부틸 알코올, 3-펜탄올 및 이소부틸 알코올 등을 포함하는 세정액을 사용하여 높은 아스펙트비를 가지는 포토레지스트 패턴의 붕괴를 방지할 수 있다고 기재하고 있다.
- <12> 또한, 미합중국 특허 제5,474,877호에서는 열을 가하여 표면장력을 낮춘 세정액을 세정 공정에 사용함으로써 포토레지스트 패턴의 붕괴를 방지할 수 있다고 기재하고 있다.
- 【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】**
- <13> 본 발명은 상기 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 현상의 마지막 단계인 잔류 포토레지스트 세정공정시에 포토레지스트 패턴의 붕괴를 방지할 목적으로 표면장력을 낮춘 새

로운 조성의 포토레지스트 세정액 조성물 및 이를 이용한 패턴 형성방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

<14> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 물을 주성분으로 하고, 첨가제로서 하기 화학식 1로 표시되는 인산에스테르-알코올아민 염인 계면활성제를 포함하는 포토레지스트 세정액 조성물을 제공한다.

<15> [화학식 1]



<17> 상기 식에서,

<18> R은 C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>의 알킬 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>의 방향족 고리이고,

<19> x, y 및 z는 0 내지 10 중에서 선택되는 정수이며,

<20> n은 3 내지 50 중에서 선택되는 정수이다.

<21> 상기 화학식 1의 화합물에 있어서, R의 바람직한 예로는 옥틸(octyl), 옥틸 페닐(octyl phenyl), 노닐(nonyl), 노닐 페닐(nonyl phenyl), 데실(decyl), 데실 페닐(decyl phenyl), 운데실(undecyl), 운데실 페닐(undecyl phenyl), 도데실(dodecyl) 또는 도데실 페닐(dodecyl phenyl) 등을 들 수 있고, n은 5 내지 10 중에서 선택되는 정수인 것이 바람직하다.

- <22>      상기 화학식 1의 화합물의 바람직한 구체적인 예로서, R이 노닐이고, x, y 및 z가 1이며, n이 7인 화합물; R이 옥틸이고, x, y 및 z가 1이며, n이 7인 화합물; R이 도데실이고, x, y 및 z가 0이며, n이 7인 화합물; 및 R이 옥틸 페닐이고, x, y 및 z가 1이며, n이 3인 화합물을 들 수 있다.
- <23>      상기 화학식 1의 화합물은 염(salt)이기 때문에 물에 잘 녹으며, 분자 내에 긴 사슬 모양의 알킬기와 같은 친유성기 및 히드록시기와 같은 친수성기를 동시에 포함하고 있어 표면장력을 현저하게 저하시키는 역할을 한다.
- <24>      상기 세정액 조성물의 물은 증류수를 사용하는 것이 바람직하다.
- <25>      또한, 상기 포토레지스트 세정액 조성물은 알코올 화합물을 더 포함할 수 있다.
- <26>      상기 알코올 화합물은 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>의 알킬 알코올 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>의 알콕시알코올을 사용하는데, 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올 또는 2,2-디메틸-1-프로판올 등의 알킬 알코올을 사용하고, 2-메톡시에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄올, 1-메톡시-2-프로판올 또는 3-메톡시-1,2-프로판디올 등의 알콕시알코올을 사용하며, 이들을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- <27>      상기 포토레지스트 세정액 조성물에 있어서, 계면활성제인 화학식 1의 화합물의 함량은 전체 세정액 조성물에 대해 0.001~2중량%, 바람직하게는 0.001~1중량%를 사용하고, 알코올 화합물의 함량은 전체 세정액 조성물에 대해 0~10중량%, 바람직하게는 0.001~5중량%를 사용한다.
- <28>      상기 화학식 1의 화합물이 0.001중량% 이하로 첨가되는 경우에는 표면장력을 낮추는 효과가 적어지고, 2중량% 이상으로 첨가되는 경우에는 역시 첨가량에 비하여 표면장력을 낮추는



효과가 적어질 뿐 아니라, 사용된 화학식 1의 화합물 자체가 반도체기판 표면에 찌꺼기로 남는 문제를 야기할 수 있다.

- <29> 또한, 상기 알코올 화합물이 10중량% 이상으로 첨가되는 경우에는 알코올 화합물이 포토레지스트를 용해시킬 수 있기 때문에 패턴을 붕괴시키는 문제를 야기할 수 있다.
- <30> 또한, 본 발명에서는 상기 조성의 물, 상기 화학식 1의 화합물 및 알코올 화합물의 혼합 용액을 0.2 $\mu$ m 필터로 여과함으로써 세정액 조성물을 제조한다.
- <31> 본 발명에서는 또한 상기 세정액 조성물을 이용하는 습식현상 공정을 채택하는 포토레지스트 패턴 형성방법을 제공한다:
- <32> (a) 반도체기판에 형성된 피식각층 상부에 통상의 포토레지스트를 도포하여 포토레지스트막을 형성하는 단계;
- <33> (b) 상기 포토레지스트막을 노광원으로 노광하는 단계
- <34> (c) 상기 노광된 포토레지스트막을 현상액으로 현상하는 단계; 및
- <35> (d) 상기 결과물을 본 발명에 따른 세정액 조성물로 세정하는 단계.
- <36> 상기 과정에서 (b)단계의 노광전에 소프트 베이크 공정, 또는 (b)단계의 노광후에 포스트 베이크 공정을 실시하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 이 베이크 공정은 70 내지 200℃에서 수행되는 것이 바람직하다.
- <37> 또한, 상기 노광공정은 KrF(248nm), ArF(193nm), VUV(157nm), EUV (13nm), E-빔, X-선 또는 이온빔을 노광원으로 사용하여, 0.1 내지 50mJ/cm<sup>2</sup>의 노광에너지로 수행되는 것이 바람직하다.

- <38> 한편, 상기에서 현상 단계 (c)는 알칼리 현상액을 이용하여 수행될 수 있으며, 알칼리 현상액은 0.01 내지 5중량%의 테트라메틸암모늄히드록사이드(TMAH) 수용액인 것이 바람직하다.
- <39> 본 발명에서는 전술한 바와 같이, 현상의 마지막 단계에서 계면활성제인 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 세정액 조성물로 세정하는 공정을 거침으로써, 세정액 조성물의 표면장력이 낮아지기 때문에 포토레지스트 패턴 형성시 현상공정에서 패턴이 붕괴되는 현상을 개선시킬 수 있다.
- <40> 또한, 본 발명에서는 상기 패턴 형성방법을 이용하여 제조된 반도체소자를 제공한다.
- <41> 이하 본 발명을 실시예에 의하여 상세히 설명한다. 단 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- <42> 실시예 1 : 본 발명에 따른 세정액 조성물 제조 및 표면장력 측정 (1)
- <43> R이 노닐이고, x, y 및 z가 1이며, n이 7인 상기 화학식 1의 화합물 0.3g, 메탄올 1g 및 증류수 99g을 1분간 교반하여 섞어준 후 이를 0.2 $\mu$ m 여과기로 여과하여 본 발명에 따른 세정액 조성물을 제조하였고, 표면장력 측정장비인 KRUSS K9를 사용하여 상기 세정액 조성물의 표면장력을 측정한 결과 34Nm/m<sup>2</sup>로 측정되었다.
- <44> 실시예 2 : 본 발명에 따른 세정액 조성물 제조 및 표면장력 측정 (2)
- <45> R이 옥틸이고, x, y 및 z가 1이며, n이 7인 상기 화학식 1의 화합물 0.3g, 메탄올 1g 및 증류수 99g을 1분간 교반하여 섞어준 후 이를 0.2 $\mu$ m 여과기로 여과하여 본 발명에 따른 세정액 조성물을 제조하였고, 표면장력 측정장비인 KRUSS K9를 사용하여 상기 세정액 조성물의 표면장력을 측정한 결과 37Nm/m<sup>2</sup>로 측정되었다.
- <46> 실시예 3 : 본 발명에 따른 세정액 조성물 제조 및 표면장력 측정 (3)

<47> R이 도데실이고, x, y 및 z가 0이며, n이 7인 상기 화학식 1의 화합물 0.3g, 이소프로판올 1g 및 증류수 99g을 1분간 교반하여 섞어준 후 이를 0.2 $\mu$ m 여과기로 여과하여 본 발명에 따른 세정액 조성물을 제조하였고, 표면장력 측정장비인 KRUSS K9를 사용하여 상기 세정액 조성물의 표면장력을 측정한 결과 33Nm/m<sup>2</sup>로 측정되었다.

<48> 실시예 4 : 본 발명에 따른 세정액 조성물 제조 및 표면장력 측정 (4)

<49> R이 옥틸 페닐이고, x, y 및 z가 1이며, n이 3인 상기 화학식 1의 화합물 0.3g, 이소프로판올 1g 및 증류수 99g을 1분간 교반하여 섞어준 후 이를 0.2 $\mu$ m 여과기로 여과하여 본 발명에 따른 세정액 조성물을 제조하였고, 표면장력 측정장비인 KRUSS K9를 사용하여 상기 세정액 조성물의 표면장력을 측정한 결과 37Nm/m<sup>2</sup>로 측정되었다.

<50> 비교예 1 : 증류수의 표면장력 측정 (5)

<51> 표면장력 측정장비인 KRUSS K9를 사용하여 증류수의 표면장력을 측정한 결과 73Nm/m<sup>2</sup>로 측정되었다.

<52> 실시예 5 : 포토레지스트 패턴 형성 (1)

<53> 헥사메틸디실라잔 (HMDS) 처리된 실리콘 웨이퍼에 피식각층을 형성시키고, 그 상부에 메타크릴레이트 타입의 감광제인 AX1020P(Clariant사)를 스핀 코팅하여 2400Å의 두께로 포토레지스트 박막을 제조한 다음, 130℃의 오븐에서 90초간 소프트 베이크 하였다. 소프트 베이크 후 ArF 레이저 노광장비로 노광하고, 130℃의 오븐에서 90초간 다시 포스트 베이크 하였다. 베이크 완료 후 2.38 중량% 테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액에 30초간 침지하여 현상 후, 실리콘 웨이퍼를 스핀시키면서 스핀 장치의 상부로부터 실시예 1에서 제조한 세정액 30ml를 분사시켜 세정한 후, 이를 건조시켜 90nm L/S 초미세 포토레지스트 패턴을 얻었다 (도 1 참조).

<54>      실시예 6 : 포토레지스트 패턴 형성 (2)

<55>      실시예 1에서 제조한 세정액 대신 실시예 2에서 제조한 세정액을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 90nm L/S 초미세 포토레지스트 패턴을 얻었다 (도 2 참조).

<56>      실시예 7 : 포토레지스트 패턴 형성 (3)

<57>      실시예 1에서 제조한 세정액 대신 실시예 3에서 제조한 세정액을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 90nm L/S 초미세 포토레지스트 패턴을 얻었다 (도 3 참조).

<58>      실시예 8 : 포토레지스트 패턴 형성 (4)

<59>      실시예 1에서 제조한 세정액 대신 실시예 4에서 제조한 세정액을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 90nm L/S 초미세 포토레지스트 패턴을 얻었다 (도 4 참조).

<60>      비교예 2 : 포토레지스트 패턴 형성 (5)

<61>      실시예 1에서 제조한 세정액 대신 증류수를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 포토레지스트 패턴을 얻은 결과, 패턴이 붕괴되었다 (도 5 참조).

**【발명의 효과】**

<62>      이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 세정액 조성물은 종래에 세정액으로 사용하던 증류수보다 표면장력이 낮기 때문에 포토레지스트 패턴 형성시, 현상의 마지막 단계에서 반도체 기판을 세정하는데 사용하면 패턴 붕괴 현상이 크게 감소함을 알 수 있었다. 따라서 본 발명의 세정액 조성물은 130nm 이하의 초미세 포토레지스트 패턴 형성 공정의 안정화에 크게 기여할 것으로 보인다.



상기 포토레지스트 세정액 조성물의 계면활성제의 함량은 전체 조성물에 대해 0.001~2 중량%이고, 알코올 화합물의 함량은 전체 조성물에 대해 0~10중량%인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 세정액 조성물.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서,

상기 포토레지스트 세정액 조성물의 계면활성제의 함량은 전체 조성물에 대해 0.001~1 중량%이고, 알코올 화합물의 함량은 전체 조성물에 대해 0.001~5중량%인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 세정액 조성물.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 R은 옥틸(octyl), 옥틸 페닐(octyl phenyl), 노닐(nonyl), 노닐 페닐(nonyl phenyl), 데실(decyl), 데실 페닐(decyl phenyl), 운데실(undecyl), 운데실 페닐(undecyl phenyl), 도데실(dodecyl) 및 도데실 페닐(dodecyl phenyl)로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 n은 5 내지 10 중에서 선택되는 정수인 것을 특징으로 하는 포토레지스트 세정액 조성물.

【청구항 6】

제 2 항에 있어서,

상기 알코올 화합물은  $C_1$ - $C_{10}$ 의 알킬 알코올 및  $C_1$ - $C_{10}$ 의 알콕시알코올로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 단독으로 또는 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 세정액 조성물.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서,

상기  $C_1-C_{10}$ 의 알킬 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, t-부탄올, 1-펜탄올, 2-펜탄올, 3-펜탄올 및 2,2-디메틸-1-프로판올로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 단독으로 또는 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 세정액 조성물.

【청구항 8】

제 6 항에 있어서,

상기  $C_1-C_{10}$ 의 알콕시알코올은 2-메톡시에탄올, 2-(2-메톡시에톡시)에탄올, 1-메톡시-2-프로판올 및 3-메톡시-1,2-프로판디올로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 단독으로 또는 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 세정액 조성물.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서,

상기 조성물은 R이 노닐이고, x, y 및 z가 1이며, n이 7인 상기 화학식 1의 화합물, 메탄올 및 증류수로 이루어진 용액; R이 옥틸이고, x, y 및 z가 1이며, n이 7인 상기 화학식 1의 화합물, 메탄올 및 증류수로 이루어진 용액; R이 도데실이고, x, y 및 z가 0이며, n이 7인 상기 화학식 1의 화합물, 이소프로판올 및 증류수로 이루어진 용액; 및 R이 옥틸 페닐이고, x, y 및 z가 1이며, n이 3인 상기 화학식 1의 화합물, 이소프로판올 및 증류수로 이루어진 용액 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 세정액 조성물.

**【청구항 10】**

(a) 반도체기판에 형성된 피식각층 상부에 포토레지스트를 도포하여 포토레지스트막을 형성하는 단계;

(b) 상기 포토레지스트막을 노광하는 단계;

(c) 상기 노광된 포토레지스트막을 현상액으로 현상하는 단계; 및

(d) 상기 현상한 결과물을 제 1 항 기재의 세정액 조성물로 세정하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

**【청구항 11】**

제 10 항에 있어서,

상기 (b)단계의 노광전에 소프트 베이크 공정 및 (b)단계의 노광후에 포스트 베이크 공정을 실시하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성방법.

**【청구항 12】**

제 10 항에 있어서,

상기 노광 단계의 노광원은 KrF(248nm), ArF(193nm), VUV(157nm), EUV (13nm), E-빔, X-선 또는 이온빔으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 포토레지스트 패턴 형성 방법.

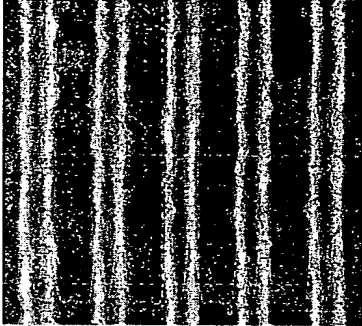
**【청구항 13】**

제 10 항 기재의 방법을 이용하여 제조된 반도체소자.

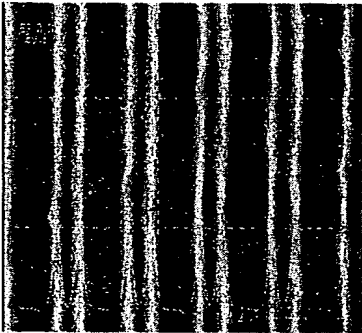


【도면】

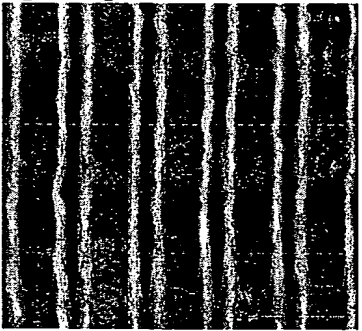
【도 1】



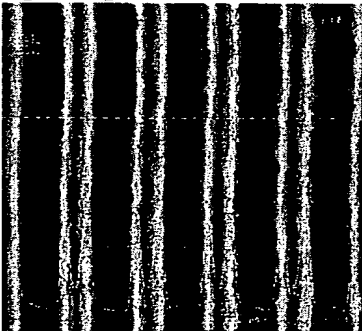
【도 2】



【도 3】



【도 4】



【도 5】

